Zur

Kenntnis von colloïdalem Selen und Tellur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Carl Koch
aus Lindheim.

ACAD. LAND. BAT. REGL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1902.

Erlangen 1903.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

172

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Prof. Dr. A. Römer.

Theoretischer Teil.

Schon vor langer Zeit hat man die Beobachtung gemacht, dass verschiedene Metalle und Verbindungen derselben, die sonst in Wasser vollständig unlöslich waren, unter gewissen Umständen mit Wasser eine besondere Art von Lösung bilden konnten, die von einer echten Lösung dadurch unterschieden war, dass sie wohl durchs Filter ging, aber, der Dialyse unterworfen, nicht durch die Membran, ebenso wie Lösungen von Eiweiss, Gummi, Leim etc. Auch die Eigenschaft im auffallenden Lichte trüb, im durchfallenden klar zu erscheinen teilten diese Lösungen anorganischer Stoffe mit den letztgenannten Colloïden. Man begnügte sich damals, diese Eigentümlichkeit festzustellen, ohne eine nähere Erklärung hierfür gefunden zu haben.

Graham war der erste Forscher, der diese Erscheinungen in meisterhafter Weise studiert hat.

Er unterschied bei seinen Untersuchungen über die Diffusion gelöster Stoffe durch Membrane zum ersten Male zwischen solchen Körpern, welche gegen Wasser diffundieren und solchen, welche von der Membran zurückgehalten werden. Die ersten bezeichnete er als Krystalloïde, die anderen als Colloïde. Als Graham nun fand, dass das gelöste Col-

loïd auch in eine unlösliche Form übergehen konnte, führte er für die erstere den Namen Hydrosol, für letztere die Bezeichnung Hydrogel ein. Später unterschied man dann noch zwischen einem festen und flüssigen Hydrosol. Als es dann Graham gelang, das Wasser in colloïdalen Lösungen z. B. von Kieselsäure durch Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. zu ersetzen, führte er auch hierfür eine neue Nomenclatur ein und nannte z. B. eine colloïdale Lösung in Alkohol »Alcosol.« Später wurden diese Bezeichnungen von E. A. Schneider in der Weise vereinfacht, dass er ein in irgend einer organischen Flüssigkeit gelöstes Colloïd Organosol, ein in Wasser gelöstes Hydrosol nannte. Der erste als Hydrosol bekannte Körper war die Kieselsäure. Sie wurde von H. Kühn[1]) in der Weise hergestellt, dass er Wasserglaslösung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzte und letztere durch weiteren Zusatz von Wasserglas nicht vollständig abstumpfte. Die durch gelindes Erwärmen entstandene Gallerte wurde möglichst schnell filtriert und durch öfteres Auswaschen von allen Salzen befreit. Nach 12- bis 16 stündigem Kochen mit Wasser war bis auf einen geringen Rückstand eine colloïdale Lösung entstanden, nämlich im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden milchweiss mit gelbroter Fluorescenz. Im Vacuum über Schwefelsäure konnte Kühn den Gehalt der Lösung bis auf 10 % bringen. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Gefrierenlassen schied sich die Kieselsäure als Hydrogel ab, war also in Wasser nicht mehr löslich. Auch Graham erhielt

1) Journal f. prakt. Chemie 59, 1.

ein Hydrosol der Kieselsäure [1]), wenn er eine Lösung von Wasserglas in verdünnte Salzsäure goss. Das entstandene Hydrosol unterwarf er behufs Reinigung der Dialyse und fand, dass es um so haltbarer wurde, je länger er dialysierte. Wenn er das schwach sauer reagierende Hydrosol mit Kalilauge neutralisierte, konnte er beobachten, dass es noch bedeutend beständiger wurde; so z. B. entstand auf Zusatz von Säure kein Hydrogel, eine Eigenschaft, welche dasselbe von dem Kühn'schen Präparat scharf unterschied.

Kurze Zeit nach der Kühn'schen Beobachtung beschrieb P. d. Saint-Gilles [2]) ein Hydrosol des Eisenoxydhydrats, das er durch längeres Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd erhalten hatte. Dabei ging eine Spaltung in Essigsäure und Eisenoxydhydrat vor sich, die ursprünglich braunrote Farbe war in eine ziegelrote übergegangen. Die durch längeres Erhitzen von der Essigsäure befreite Lösung war im auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden klar und tiefbraun. Durch Zusatz einer Säure entstand auch hier das unlösliche Gel. Auch das feste Hydrosol erhielt dieser Forscher, wenn er umgekehrt die Flüssigkeit in Salzsäure goss. Dabei fiel ein körniger Niederschlag aus, welcher in reinem Wasser wieder löslich war.

Ein mit diesem identisches Präparat fand auch E. A. Schneider [3]), als er frisch gefälltes und ausgewaschenes Ferrihydrat mit Aluminiumchlorid behan-

---

1) Ann. 121, 36.

2) Journal f. pr. Chemie 66, 137.

3) Liebig's Annalen 257, 372.

delte. Dabei ging etwas vom Ferrihydrat in Lösung, das ungelöst gebliebene durch Auswaschen von allen Salzen befreite lieferte mit Wasser eine dunkelbraune colloïdale Lösung. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure schied sich sofort das Gel ab.

Unter anderen hat auch noch Graham ein Hydrosol des Eisenoxydhydrats beschrieben. Frisch gefälltes, in Eisenchloridlösung aufgelöstes Eisenoxydhydrat unterwarf er der Dialyse, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr gab, also nahezu vollständig von Ferrichlorid befreit war. Mit Ausnahme von Salz-, Salpeter- und Essigsäure trat bei diesem Präparat die Bildung des Hydrogels auf Zusatz aller anderen Säuren und Salzen ein. Das gebildete Hydrogel war leicht in Salzsäure löslich, wodurch es sich von dem Saint-Gilles' unterschied.

Auf ähnliche Weise wurden von den genannten Forschern noch eine ganze Reihe von Hydraten in Form von Hydrosolen erhalten, so das Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, die Hydroxyde von Titan, Zirkonium und Thorium. Auch die Hydrosole der Molybdän- und Wolframsäure hat Graham dargestellt, letzteres bis zu einem Gehalt von 79,8 % Wolframsäure. Erwähnt seien dann noch die Hydrosole des Manganhydrats und der Zinnsäure. Eine Darstellungsmethode der Letzteren fand E. A. Schneider [1]), indem er eine verdünnte Zinnchloridlösung in verdünntes, wässeriges Ammoniak eingoss, wodurch zwar zunächst ein Niederschlag entstand, der sich aber bei weiterem Verdünnen mit Wasser wieder löste. Behufs Reinigung wurde das Hydrosol der Dialyse unterworfen.

1) Zeitschr. f. organ. Chemie 5, 82.

Ausser den Hydrosolen dieser genannten Hydrate sind auch noch solche anderer Verbindungen erhalten worden. So gelang es Graham, das Hydrosol des Ferrocyankupfers mit Hülfe von neutralem, oxalsaurem Ammonium darzustellen. Auf ähnliche Weise erhielt er auch die Hydrosole von Berliner- und Turnbullsblau, durch Auflösen der durch Mischen der Lösungen von Ferrichlorid mit Ferrocyankalium und von Ferrosulfat mit Ferricyankalium entstandenen Niederschläge in Oxalsäure und darauffolgender Dialyse. Auch diese Hydrosole werden durch Electrolyte in die Hydrogele übergeführt.

Endlich erhielt Graham noch die Hydrosole von Metallhydroxyden in Verbindung mit Zucker und zwar durch Mischen der Lösungen z. B. von Kupferchlorid, Zucker und Kaliumhydroxyd. Bei der Dialyse gingen Kaliumchlorid und das überschüssige Alkali durch die Membran, während auf dem Dialysator das betreffende Metallhydroxyd in Verbindung mit Zucker zurückblieb.

Ferner ist es auch gelungen, die Sulfide von Metalloïden und fast sämtlicher Schwermetalle in die entsprechenden Hydrosole überzuführen. Erwähnt seien hier nur von den ersteren Arsen und Antimon, über die Hans Schulze die ersten Untersuchungen [1]) angestellt hat. Leitet man in eine neutrale Lösung von Arsentrioxyd in Wasser Schwefelwasserstoff ein, so entsteht kein Niederschlag von Arsensulfid, sondern die Flüssigkeit nimmt nur eine gelbe Farbe an und ist im durchfallenden Lichte klar, im auffallenden fluoresciert sie gelbrot. Das Hydrosol des Antimonsulfids konnte Schulze infolge der Schwerlöslichkeit des Antimontrioxyds nur in

1) Journ. f. pr. Chemie 25, 431 und 27, 320.

ganz schwachen Lösungen erhalten. Auch wenn er in eine sehr verdünnte Brechweinsteinlösung Schwefelwasserstoff einleitete, erhielt er das Hydrosol des Antimontrisulfids im durchfallenden Lichte klar und blutrot, im auffallenden trübe. Auf Zusatz von Säuren, mit Ausnahme von verdünnten organischen, schieden beide Hydrosole ihr Hydrogel ab.

Von den Sulfiden der Schwermetalle, über die hauptsächlich Winssinger berichtet, sei nur das des Goldes erwähnt, das weiter unten noch besprochen werden soll.

Schon lange war die Beobachtung gemacht worden, dass der durch Zersetzen von gelbem Schwefelammonium durch eine Säure gebildete Schwefel oft so fein verteilt ausgeschieden wird, dass er durchs Filter geht und erst nach längerem Erhitzen abfiltriert werden kann. Stingl und Morawski haben einen ähnlichen Zustand des Schwefels bei der Darstellung desselben aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd beobachtet [1]). Leiteten sie gleiche Mengen dieser beiden Gase in Wasser, so entstand neben der Bildung von Polythionsäuren eine gelblichweisse Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Elektrolyten Schwefel ausfallen liess. Lottermoser ist der Ansicht, dass es sich hier um das Hydrosol des Schwefels handelt. Von anderen Elementen, deren Hydrosole bekannt geworden sind, will ich hier ausser Quecksilber, Silber und Gold noch das Selen erwähnen, das zuerst von Hans Schulze dargestellt und näher beschrieben worden ist [2]).

---

1) Journ. f. pr. Chemie 20, 76.

2) Journ. f. pr. Chemie 20, 76.

Durch Reduktion der selenigen Säure mit Schwefeldioxyd zu Selen erhielt er bei Abwesenheit von Salzsäure eine rote Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit reichlich Selen abgeschieden hatte, ein Beweis, dass diese Reduktion auch ohne Zusatz von Salzsäure stattfinden kann. Bei weiteren Versuchen erhielt er nur gelbrot bis rot gefärbte Flüssigkeiten, die wenig oder gar kein Selen abgeschieden hatten. Er mischte nun verschiedene Mengen einer Schwefeldioxydlösung mit einer solchen von seleniger Säure und kam zu dem Resultat, dass nur dann vollständige Reduktion eintrat, wenn die Mengenverhältnisse beider Lösungen derart waren, dass sie den Molekularverhältnissen entsprachen. War eine der beiden Lösungen mehr oder weniger stark, so schied sich nur wenig Selen ab, meistens entstanden nur gelbe bis rote Lösungen, die alle Eigenschaften von colloïdalen Lösungen besassen. Das beim Mischen der den Molekulargewichten entsprechenden Lösungen abgeschiedene Selen stellte das feste Hydrosol desselben dar und bewahrte noch einige Zeit hindurch seine wasserlösliche Eigenschaft. Die darüberstehende Flüssigkeit war klar und tiefrot gefärbt. Das feste Hydrosol hatte sich hierbei nur deshalb abgeschieden, weil die vorhandene Wassermenge zur Lösung nicht hinreichend gewesen war. Nach einiger Zeit geht das colloïdale Selen allmählich in den unlöslichen Zustand über. Dem Lichte ausgesetzt geht die Bildung des Hydrogels noch schneller vor sich. Sofort aber entsteht es durch Einwirkung von Electrolyten.

Der erste Forscher, der colloïdales Silber näher untersucht und beschrieben hat, war der amerikanische

Gelehrte Carey Lea [1]). Er erhielt zunächst drei Modifikationen des Silbers und nennt sie allotropische Formen desselben. Durch Mischen verdünnter Lösungen von citronensaurem Eisenoxydul und eines Silbersalzes entstand ein lilablauer Niederschlag, welcher zu einer blaugrünen, metallisch glänzenden Masse eintrocknete und in Wasser mit tiefroter Farbe leicht löslich war. Er enthielt 97 % Ag. Carey Lea betrachtet ihn als eine lösliche Form des Silbers. Eine zweite Modifikation erhielt er durch Eingiessen des Waschwassers von obigem Niederschlag, welches von demselben gelöst enthielt, in eine Lösung von Magnesiumsulfat. Der entstandene Niederschlag war von dunkelrotbrauner Farbe. Getrocknet glich er der ersten Modifikation und bestand fast nur aus reinem Silber. Mit einigen Salzlösungen konnte er in lösliche Form übergeführt werden, dabei entstanden die verschiedensten Färbungen. Eine dritte Modifikation erhielt er durch Eingiessen einer wässerigen Lösung von Ferrosulfat und Seignettesalz in eine solche von Silbernitrat und Seignettesalz. Es fiel ein anfangs rotglänzendes Pulver aus, welches rasch schwarz wurde. Nach dem Auswaschen wurde es noch feucht in flachen Schalen zum Trocknen ausgebreitet. Es glich poliertem Golde und bestand aus 98,75 % Ag. Alle drei Modifikationen waren lichtempfindlich und nicht sehr beständig. In Halogensalzlösungen waren sie mit schönen Färbungen löslich.

Auch mit alkalischer Dextrinlösung gelang es diesem Forscher, Hydrosole des Silbers zu gewinnen [2]). Mit Hülfe dieses Präparates konnte er die schönsten

1) Ber. Bd. XXII. Refer. 645.

2) Ber. Bd. XXIV. Refer. 620.

Färbungen durch Ueberführen der einen Modifikation in die andere erzielen [1]). So entstand z. B. beim Versetzen der alkalischen Lösung mit wenig Natriumphosphatlösung ein kupferroter Niederschlag, welcher mit metallisch grüner Farbe eintrocknete.

Durch Einwirkung verschiedener Formen von Energien [2]), Wärme, Elektricität etc. ging dieses allotrope Silber teils in normales über, teils in die Zwischenstufe mit gelber Farbe, teils blieb es unverändert.

Lottermoser und E. von Meyer [3]) stellten noch Versuche an über die Dauer der Einwirkung verschiedener Säuren und Salze auf colloïdales Silber, bis Umwandlung in normales eintrat.

Nur Salzsäure verhielt sich bei diesen Versuchen anders. Näheres hat darüber E. A. Schneider [4]) bekannt gegeben. Er fand nämlich, dass auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von colloïdalem Silber, dargestellt nach der Methode von Carey Lea, neben dem ausgefällten Gel des Silbers stets auch Chlorsilber gebildet wurde und zwar je mehr Salzsäure zugesetzt wurde, um so mehr Chlorsilber entstand. In den Fällen, wo geringe Mengen Salzsäure angewandt wurden, gab das Filtrat von ausgefällten AgCl auf Zusatz von HCl stets einen weiteren Niederschlag von Chlorsilber, was ohne Zweifel auf die Anwesenheit eines Subchlorides hindeutete. Auch wurde regelmässig bemerkt, dass das Chlorsilber, welches dem metallischen Silber beigemengt war, eine schön rosen-

1) Ber. Bd. XXV. Refer. 152.
2) Ber. Bd. XXIV. Refer. 296.
3) Journ. f. pr. Chem. 56, 241.
4) Ber. Bd. XXIV. 3370.

rote Farbe besass. Ueber die Zusammensetzung dieses Chlorsilbers gehen die Ansichten auseinander, ähnlich der Streitfrage, ob das verschiedenfarbige allotrope Silber aus niederen Oxydationsstufen bestehe, oder ob der Grund hierfür in verschiedenen Dichtigkeitszuständen des Silbers zu suchen sei. Muthmann[1]), der sich eingehender mit diesen Erscheinungen beschäftigt hat, stellt die Existenz der Silberoxydulverbindungen in Abrede und beweist, dass in einer mit Wasserstoff reduzierten und nachher mit Ammoniak behandelten Silbercitratlösung die rote Farbe von feinverteiltem, metallischem Silber herrühre. Diese Ansicht deckt sich mit der Beobachtung O. Loew's[2]), dass sich das Silber aus ammoniakalischen Lösungen seiner Oxydsalze in einem eigentümlichen, molekularen Zustand abscheide und dass es in dieser Form der Flüssigkeit, in welcher es suspendiert sei, eine rote oder grüne Farbe verleihe.

Das nächste Metall, welches auf diese Eigenschaften hin näher untersucht wurde, war das Gold. Ein Goldpräparat, das schon lange bekannt, aber dessen colloïdale Natur noch nicht festgestellt war, ist der Cassius'sche Goldpurpur. Dargestellt wurde derselbe durch Reduktion einer verdünnten Goldchloridlösung mit Zinnchlorür. Ueber die Zusammensetzung dieses Präparates gingen die Ansichten lange Zeit auseinander; die eine war die, dass das Gold in demselben als Oxydul mit roter Farbe enthalten, die andere, dass es als Metall vorhanden sei. Fuchs[3]) war infolge der Eigenschaft des Purpurs, dass dem-

1) Ber. Bd. XX. 983.

2) Ber. Bd. XVI. 2707.

3) Journ. f. pr. Chem. 5. 318.

selben das Gold mittels Quecksilber nicht entzogen werden konnte, zu der Ansicht gelangt, dasselbe sei in einer besonderen Modifikation im Purpur enthalten, was durch eine Arbeit von E. A. Schneider bewiesen worden ist. Durch die Dialyse nämlich konnte dieser der ammoniakalischen Lösung des Purpurs das Ammoniak entziehen, ohne dass etwas von der roten Farbe mit durchgegangen war. Durch dasselbe Experiment hat auch Zsigmondy festgestellt, dass es sich hier um einen colloïdalen Zustand des Goldes handelt. Ausserdem ist es noch das besondere Verdienst dieses Forschers [1]), die Zusammensetzung des Purpurs richtig erkannt zu haben, nämlich als ein Gemisch der Hydrosole von Gold und Zinnsäure. In neuerer Zeit nun hat Zsigmondy [2]) eingehendere Versuche über colloïdales Gold angestellt. Er reduzierte schwach alkalische Goldchloridlösungen mit Formaldehyd und erhielt auf diese Weise rote, vollkommen klare Goldlösungen, die lange Zeit unverändert blieben. Durch Einengen konnten diese Flüssigkeiten bis auf einen Gehalt von 0,05 bis 0,1 % gebracht werden. Um dieselben von den vorhandenen Elektrolyten zu befreien, wurden sie der Dialyse unterworfen, nach welcher dann noch eine weitere Konzentration bis zu einem Gehalt von 0,12 % möglich war. Dieses Hydrosol war dann aber nicht mehr beständig, nach und nach begann sich Gold unlöslich abzuscheiden.

Auch das Sulfid des Goldes wurde als Hydrosol erhalten und zwar zuerst von Winssinger [3]). Seine

1) Ann. d. Chem. 301, 361.

2) Liebig's Ann. 301, 29.

3) Ber. Bd. XXIV. 2243.

Lösungen enthielten aber nur ganz geringe Mengen des Sulfids. Bessere Resultate erhielt E. A. Schneider[1]), welcher ausser dem Auroaurisulfid auch noch das Hydrosol des Aurosulfids dargestellt hat.

Zur Gewinnung des ersteren hat er frischgefälltes Auroaurisulfid mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlösung behandelt und den ungelöst gebliebenen Teil der Dialyse unterworfen. Er erhielt so eine Lösung von Auroaurisulfid; auch gelang es ihm, ein Organosol mittels Dialyse gegen Alkohol darzustellen[2]).

Zur Darstellung von Aurosulfid hat er eine Lösung von Kaliumaurocyanid mit Salzsäure zersetzt, das gefällte Aurocyanid wieder in wenig Cyankaliumlösung aufgenommen und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Zusatz von Salzsäure und gelindem Erwärmen wurde die entstandene braune Lösung der Dialyse unterworfen.

Die ersten Versuche, die Lottermoser zur Darstellung colloïdalen Quecksilbers analog der des Silbers anstellte, misslangen. Auch eine Reduktion von Quecksilberoxydulsalzlösung zu colloïdalem Metall mittels Phenylhydrazin herbeizuführen, war nicht vom gewünschten Erfolg begleitet, es entstand immer metallisches Quecksilber. Er versuchte dann[3]) Quecksilberoxydulnitrat durch Zinnchlorür in schwach saurer Lösung zu reduzieren. Es entstand eine tiefbraune Flüssigkeit, die alle Eigenschaften einer colloïdalen Lösung besass. Bei längerem Stehen aber begann sich infolge des entstandenen Zinnchlorids

1) Ber. Bd. XXIV. 2241.

2) Ber. Bd. XXV. 1164.

3) Journ. f. pr. Chem. 57, 454.

Quecksilberchlorür und schliesslich metallisches Quecksilber zu bilden, was auch durch Zusatz von Eiweiss oder Gummi nicht ganz verhindert werden konnte. Nach vielen Versuchen gelang es ihm endlich durch Anwendung von Zinnoxydulnitrat. Die Reduktion geschah unter Kühlung in stark verdünnter Lösung, wodurch eine tiefbraune Flüssigkeit entstand. Nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von Ammoncitrat und Neutralisation schied sich das feste Hydrosol als schwarzer Niederschlag aus.

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet stellte derselbe bleiartig glänzende Stücke dar, die in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich waren. Diesem Präparat waren geringe Mengen von Zinn beigemengt, die aber, wie beim Goldpurpur, ohne Einbusse der Haltbarkeit desselben nicht entfernt werden konnten.

E. von Meyer und Lottermoser [1]) haben dann auch mit Hülfe der Hydrosole von Silber und Quecksilber die colloïdalen Halogenverbindungen durch Einwirkung von Halogenen erhalten.

Eine besondere Methode, colloïdale Metalle darzustellen, beschreibt G. Bredig. Unter Anwendung der kathodischen Zerstäubung im Lichtbogen gelangt er zu colloïdalen Lösungen von Gold, Platin, Silber und Cadmium. Andere Metalle führten vorläufig noch zu Misserfolgen.

Bei den colloïdalen Lösungen von Gold und Quecksilber wurde, wie bereits oben erwähnt, die Beobachtung gemacht, dass geringe Mengen von Zinn günstig auf die Haltbarkeit dieser Präparate einwirkten. Auch beim colloïdalen Silber wurde ähnliches

1) Journ. f. pr. Chem. 56, 247.
» » » » 57, 543.

beobachtet, wenn man der Lösung ein echtes Colloïd, das Eiweiss zusetzte.

Beide Colloïde, sowohl die Zinnsäure beim Goldpurpur, als auch das dem Quecksilber und Silber zugesetzte Eiweiss schienen gewissermassen eine schützende Hülle zu bilden, wodurch diese Metalle colloïdal in Lösung gehalten wurden.

In neuerer Zeit hat nun C. Paal[1]) mittels der durch alkalische Hydrolyse aus Eiweisskörpern erzeugten Spaltungsprodukte eine Reihe von Versuchen über colloïdale Metalle, Metalloxyde, Sulfide und Halogenide angestellt, die zu den schönsten Resultaten geführt haben. Der Charakter der nach der Methode von C. Paal durch Einwirkung von Alkali auf Eiweiss erhaltenen Substanzen ist der von Amidosäuren. Zwei kommen in Betracht, die unlöslich ausfallende Protalbinsäure und die lösliche Lysalbinsäure mit dem Charakter der Albumosen. Wenn man die Alkalisalze dieser Säuren mit Schwermetallsalzen in wässeriger Lösung versetzt, so erfolgt Ausscheidung schwer- oder unlöslicher Verbindungen, die wirkliche Schwermetallsalze dieser Säuren vorstellen. Wie alle Schwermetallsalze organischer Säuren werden sie durch Mineralsäuren zersetzt; alsdann der Dialyse unterworfen, lässt sich schon nach kurzer Zeit das Metall im Aussenwasser nachweisen.

Beim Behandeln mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien erfolgt Auflösung. Versetzt man z. B. das Silbersalz mit Natronlauge, so tritt Lösung ein, in welcher das Silber nicht diffundiert und auch analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Selbst auf Zusatz von Schwefelammonium erfolgt keine Fällung von Ag_2S,

1) Ber. Bd. XXV. 2195.

sondern erst nach dem Zerstören mit Salpetersäure. Man nahm an, dass in den Lösungen, welche durch Behandlung von Schwermetallsalzen gewisser Eiweisskörper (Albumin, Caseïn) mit Alkalien entstehen und in denen das betreffende Schwermetall ebenfalls durch die üblichen analytischen Reagentien nicht mehr nachweisbar ist, das Metallatom in nicht ionisierter Form vorhanden sei und erklärte sich diese Verbindungen als metall-organische Verbindungen mit Eiweisskörpern. Die Untersuchung der vorerwähnten Lösungen von Schwermetallsalzen der Protalbin- und Lysalbinsäure in Alkali führte C. Paal zu einer anderen Anschauung über die chemische Natur dieser Lösungen. Unterwirft man sie der Dialyse, so diffundieren nur die Lysalbin- bezw. Protalbinsäure. Erst nach Zusatz von Ammoniak erfolgt z. B. bei silberhaltigen Lösungen Dialyse des Silbers als Silberoxydammoniak. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat tritt Reduktion zu metallischem Silber ein, was bei den metallorganischen Verbindungen nie der Fall ist. Durch abwechselndes Lösen des Silbersalzes in Alkali und Zusetzen von Silbernitrat wurden Lösungen mit über 70 % Ag gefunden. Auch in fester, wasserlöslicher Form konnten solche Präparate erhalten werden. Dieses Verhalten lässt sich so erklären, dass durch Lösen des Silbersalzes in Alkalien Bildung des betreffenden Salzes der Säure erfolgt, während das Schwermetall, in diesem Falle das Silber, infolge der schützenden Wirkung der Lysalbin- oder Protalbinsäure colloïdal in Lösung gehalten wird.

Schon O. Loew[1]) hat derartige Silberpräparate

1) Ber. Bd. XVI. 2707.

mit hohem Prozent-Gehalt an Silber aus Silbernitrat und Eiweiss durch Erhitzen mit Alkalien erhalten, aber ihre colloïdale Natur nicht erkannt, sondern für Silberverbindungen gehalten.

Kurz erwähnt seien hier noch die Unterschiede der Metall-Eiweisscolloïde von den gewöhnlichen colloïdalen Lösungen. Während die Letzteren durch Elektrolyse und beim Erhitzen Metall abscheiden, bleiben die Eiweisscolloïde unverändert. Mit Tierkohle werden sie nicht entfärbt und mit Quecksilber erfolgt keine Amalgamierung.

Mit Hülfe der Natriumsalze der beiden oben erwähnten Säuren ist es nun C. Paal[1]) gelungen, colloïdale Silberoxyde in fester Form bis zu einem Gehalt von 73 % Silber darzustellen. Ebenso gelang die Darstellung von haltbaren Präparaten colloïdalen Quecksilberoxydes[2]) bis zu 43 % Hg. Um nun colloïdales Silber darzustellen, verfuhr er in der Weise[3]), dass er zu einer mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium Silbernitrat zusetzte und die nun erhaltene Lösung von colloïdalem Silberoxyd auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Reduktion erwärmte. Auf diese Weise konnte er je nach der Menge des angewandten Silbernitrats Präparate von sehr hohem Silbergehalt gewinnen. In festem Zustande zeigten sie stahlblauen bis grünlichblauen Metallglanz.

Versetzte er nun eine wässerige Lösung eines solchen Präparates mit verdünnter Essigsäure, so fiel ein feinflockiger Niederschlag aus, der colloïdales Sil-

1) Ber. Bd. XXXV. 2210 bis 2218.
2) » » » 2219 bis 2223.
3) » » » 2225.

ber mit organischer Substanz enthielt und unlöslich in Wasser und Alkohol war, dagegen leicht in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Getrocknet hatten solche Niederschläge metallähnlichen Glanz und hohen Silbergehalt (93 % Silber).

Nach derselben Methode gelang es ihm auch, colloïdales Gold [1]) und zwar in ebenso hochprozentigen Präparaten zu erhalten, welche aber die entsprechenden Silberpräparate an Beständigkeit, besonders Alkalien gegenüber, bedeutend übertrafen.

Ein ähnliches Verhalten wie die Spaltungsprodukte des Eiweisses zeigt auch das mit den Namen »Pepton Witte« bezeichnete Spaltungsprodukt des Bluteiweisses.

O. Dopfer gelang es in Gemeinschaft mit Herrn Professor Paal mittels des Natriumsalzes dieses Präparates, die Oxyde und Hydroxyde von Silber, Quecksilber, Kupfer, Kobalt, Nickel und Wismuth, ferner Chlor-, Brom- und Jodsilber, sowie die Sulfide von Silber, Quecksilber, Kobalt und Wismuth zu gewinnen. Ausserdem wurde hierbei noch die Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von Metallsalzlösung zu einer Lösung dieser colloïdalen Oxyde wieder das Natrium des Peptonsalzes durch Metall ersetzt wurde. Es trat eine Fällung ein, wobei aber auch das vorher colloïdale Metall mit niedergerissen wurde. Auf erneuten Zusatz von Natronlauge ging auch das zweite in colloïdale Lösung. Auf dieselbe Weise konnte noch ein drittes Metall eingeführt werden und erhielt man z. B. ein colloïdales Silberoxyd-Kupferhydroxyd-Zinkhydroxyd.

1) Ber. Bd. XXXV. 2236.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Paal stellte ich nun mit Hülfe der Natriumsalze der Protalbinsäure und Lysalbinsäure Versuche an, colloïdales Selen und Tellur zu erhalten. Die Darstellungsmethoden und das Verhalten der einzelnen Präparate sollen im experimentellen Teil eingehender besprochen werden. Analog der mit Essigsäure gefällten, hochprozentigen C. Paal'schen Gold- und Silberpräparate erhielt auch ich hochprozentige colloïdale Selen- und Tellurprodukte, die, was das Selen anbetrifft, einem Gehalt von 95 und 97 % Se entsprachen, während derjenige der Tellurpräparate 85 % nicht überschritten hatte.

Vom Tellur sei noch erwähnt, dass ich dasselbe in zwei Modifikationen, nämlich in brauner und blauer Farbe, erhalten habe. Letztere Modifikation war bei einzelnen Präparaten unbeständig, da bei einem späteren Lösungsversuch die Farbe in violett, bei einem Präparat sogar in braunviolett übergegangen war. Ausserdem hatten diese Präparate auch zum Teil ihre Löslichkeit eingebüsst und dies mag auch der Grund des Farbenumschlages gewesen sein.

Experimenteller Teil.

Zu meinen Versuchen verwandte ich, wie bereits oben erwähnt, die Natriumsalze der Protalbin- und Lysalbinsäure, die ich nach der von C, Paal[1]) angegebenen Methode darstellte:

In die in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung von 15 Teilen Aetznatron in 500 Teilen Wasser wurden 100 Teile Albumin in kleinen Anteilen eingetragen und durch Schütteln des Kolbens eine möglichst gleichmässige Verteilung desselben bewirkt. Hierauf wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis sich alles mit Ausnahme eines geringen flockigen Restes gelöst hatte, was bei 100 gr Albumin ungefähr eine Stunde in Anspruch nahm. Während des Erhitzens machte sich Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Die ungelöst bleibenden Bestandteile wurden durch Filtration von der Lösung getrennt und letztere dann am zweckmässigsten in einer geräumigen Porzellanschalle so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die während des Ansäuerns stark schäumende Masse entwickelte reichlich Schwefelwasserstoff. Nach unge-

1) Ber. Bd. XXXV, 2197.

fähr zwölfstündigem Stehen hatte sich die von C. Paal als Protalbinsäure bezeichnete Substanz zum Teil in kleinen Flocken, zum Teil in grösseren Klumpen abgesetzt, die abfiltrirt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden.

Zur Gewinnung des Natriumsalzes der Protalbinsäure wurde der auf dem Filter befindliche Niederschlag in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Lösung in einen geräumigen Dialylsator gebracht. Bei täglich zweimaligem Wechsel des Aussenwassers war die Reinigung nach drei bis vier Tagen beendet, daran erkenntlich, dass Silbernitrat im Aussenwasser keine dunkle Abscheidung von Oxyd mehr gab, sondern höchstens eine weisse, flockige Fällung, die nach dem Kochen mit wenig Salpetersäure und Zusatz des gleichen Volumens Alkokol wieder verschwand. Nach beendigter Diffusion wurde der Dialylsatorinhalt filtriert, auf dem Wasserbad in einer Schale zuletzt unter Umrühren, um Hautbildung zu verhindern, eingedampft und der Rückstand zum völligen Trocknen noch heiss in ein Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Das Salz blieb als gelbbraune, poröse Kruste zurück.

Zur Darstellung des Natriumsalzes des von C. Paal als Lysalbinsäure bezeichneten Spaltungsprodukts wurde das Filtrat von der Protalbinsäure mit Natronlauge neutralisiert, etwas eingedampft und dann in der Kälte mit überschüssiger Natronlange versetzt. Die Lösung wurde durch Diffusion gegen Wasser wie das protalbinsaure Natrium gereinigt, eingedampft und ebenfalls so getrocknet. Es hinterblieb in gelben, porösen Krusten. Behufs Bestimmung des Natriumgehaltes der beiden Salze wurden ca. 0,3 gr. von jedem im Vaccum bei 100° getrocknet.

Natrium-Bestimmung des protalbinsauren Salzes:

0,3834 gr. Substanz: 0,0501 gr Na_2SO_4. 4,22 % Na.

Natrium-Bestimmung des lysalbinsauren Salzes:

0,3104 gr Substanz: 0,063 gr Na_2SO_4. 6,57 % Na.

I. Colloïdales Selen.

Darstellung von colloïdalem Selen mit protalbinsaurem Natrium.

3 gr protalbinsaures Natrium wurden in wenig Wasser gelöst und die für 1 gr Selen berechnete Menge seleniger Säure (1,63 gr) in wässeriger Lösung hinzugegeben. Durch Zusatz dieser Säure schied sich ein Teil der Protalbinsäure aus, die durch Hinzufügen von wenig Natronlauge wieder in Lösung ging. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nun mit ca. 2 gr der 50 prozentigen Hydrazinhydratlösung versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es trat sofort Reduktion ein, kenntlich an der entstandenen Rotfärbung, nebenbei war Gasentwicklung bemerkbar, die grosse Schaumbildung hervorrief. Durch Zusatz von wenig Alkohol konnte Letztere wieder beseitigt werden. Die Rotfärbung wurde durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade noch intensiver, gleichzeitig hatte sich aber die Flüssigkeit infolge Abscheidung von colloïdalem Selen getrübt, welches durch Zusatz von Sodalösung im Ueberschuss wieder in Lösung ging. Die blutrote, im durchfallenden Licht prachtvoll rotgefärbte

Flüssigkeit wurde nun behufs Reinigung der Dialyse unterworfen, bis keine anorganischen Salze im Aussenwasser mehr nachgewiesen werden konnten. Während der Dialyse wurde dasselbe öfters auf die Anwesenheit von Selen untersucht, aber stets ohne Erfolg. Der Dialysatorinhalt wurde nun filtriert und auf dem Wasserbad bei gelinder Wärme eingedampft und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure vollständig zur Trockne gebracht. Es hinterblieben dunkelrote, emailartig glänzende Blättchen, die in Wasser leicht und vollständig löslich waren. Die Lösung war im auffallenden Licht blutrot und trüb, im durchfallenden leuchtend rot und vollständig klar.

Die Ausbeute betrug 3 gr.

Für die Analyse wurde die nötige Substanzmenge sämtlicher Präparate im Vacuum bei 100° getrocknet, im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört und mit Hydrazinhydrat wieder reduziert.

Das Selen konnte so direkt zur Wägung gebracht werden, während im Filtrat das Natrium bestimmt wurde.

Das soeben beschriebene Präparat hatte nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° nichts von seiner Löslichkeit einbüsst.

0,4163 gr Substanz: 0,1363 gr Selen, 0,0204 gr Na_2SO_4.

0,1688 gr Substanz: 0,0048 gr H_2O.

Gefunden:

32,74 % Se, 4,9 % Na, 2,84 % H_2O.

Die wässerige Lösung der Substanz, im durchfallenden Lichte leuchtend orangerot, wird durch Essigsäure im Ueberschuss gefällt, durch Zusatz von Natronlauge tritt wieder Lösung ein. Weiterer Zusatz

von Essigsäure bewirkt Trübung und dann Ausscheidung feiner, gelblicher Flocken, die durch Natronlauge wieder in Lösung gehen. Beim weiteren Versetzen mit Salzsäure entstehen hellziegelrote Flocken, die mit Natronlauge in Lösung gehen. Salzsäure im Ueberschuss fällt abermals, mit Natronlauge erfolgt wieder Lösung, die völlig klar ist, trotz des Auftretens der Neutralisationswärme.

Durch Zusatz zehnprozentiger Kochsalzlösung entsteht weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Veränderung, auch nicht bei grossem Ueberschuss.

Konzentrierte Kochsalzlösung ist in der Kälte wirkungslos, beim Erhitzen tritt Fällung ein, die beim Verdünnen mit Wasser unlöslich ist. Zehnprozentige Natriumphosphatlösung bewirkt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Veränderung. Mit zehnprozentiger Chlorcalciumlösung entsteht eine feinflockige Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure grobflockig wird. Auf Zusatz von Ammoniak verschwinden zwar die Flocken, doch hinterbleibt eine orangebräunliche, milchige Trübung.

Darstellung von höherprozentigem, colloïdalem Selen mit protalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 3 gr protalbinsaurem Natrium wurde eine solche von seleniger Säure, die einem Gehalt von 3 gr Selen entsprach, hinzugefügt. Die ausgeschiedene Protalbinsäure wieder wie oben durch Zusatz von wenig Natronlauge gelöst und alsdann in salzsaurer Lösung mit Hydrazinhydrat reduziert. Die Reduktion verlief ebenso wie beim ersten Präparat,

nach Zusatz von überschüssiger Sodalösung wurde dann die Flüssigkeit der Dialyse unterworfen und nach Beendigung derselben filtriert.

Während der Dialyse hatte sich etwas Selen als unlöslicher Niederschlag auf der Membran abgeschieden. Die so erhaltene Lösung war im auffallenden Licht braunrot, im durchfallenden von dunkelroter Farbe. Nach dem Abdampfen und Eintrocknen im Exsiccator wurde das Präparat in braunroten, mattglänzenden Blättchen erhalten, die in Wasser vollständig löslich waren. An Beständigkeit der Lösung blieb dieses Präparat hinter dem ersten weit zurück, denn schon nach kurzem Stehen trat Sedimentation ein. Noch mehr trat der Unterschied nach dem Trocknen bei 100° im Vaccuum hervor. Während das vorige Präparat seine Löslichkeit in Wasser vollständig bewahrt hatte, war dieses schon zum Teil unlöslich geworden. Auch nach Zusatz einiger Tropfen Sodalösung und schwachen Erwärmen trat keine vollständige Lösung mehr ein.

Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0,4610 gr Substanz: 0,0207 gr H_2O.

0,4403 gr Substanz: 0,2101 gr Selen, 0,1289 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

4,49 % H_2O; 47,71 % Se; 9,47 % Na.

Dieses Präparat ist nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Nach dem Filtrieren entsteht auf Zusatz von Essigsäure eine Fällung, die im Ueberschuss derselben nicht mehr löslich ist, wohl aber nach Hinzufügen von Natronlauge. Salzsäure ruft wieder Fällung hervor, die abermals in Natronlauge löslich ist.

Kochsalzlösung in der Kälte wirkungslos; beim Erwärmen erfolgt Uebergang in rotbraun und schwache Trübung; conc. Kochsalzlösung bewirkt beim Erhitzen Braunfärbung und Fällung. Mit Natriumphosphat entsteht in der Kälte schwache Trübung, beim Erhitzen dunklere Färbung, Uebergang in rotbraun, aber keine Fällung. Nach Zusatz von Chlorcalcium trübt sich die Lösung, nach längerem Stehen entsteht ein Niederschlag.

Darstellung von colloïdalem Selen mit lysalbinsaurem Natrium.

Eine Lösung von seleniger Säure, die einem Gehalt von 1,6 gr Selen entsprach, wurde mit einer solchen von 5 gr lysalbinsaurem Natrium vermischt, durch Zusatz von wenig Natronlauge die zum Teil ausgeschiedene Lysalbinsäure wieder in Lösung gebracht und dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Hydrazinhydrat reduziert. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit behufs Reinigung der Dialyse unterworfen. Der im auffallenden Licht blutrot, im durchfallenden schön dunkelrot gefärbte Dialysatorinhalt wurde eingedampft und getrocknet wie die vorhergehenden Präparate. Im festem Zustande bestand das Präparat aus rotbraunen glänzenden Blättchen, die leicht und vollständig mit der eben beschriebenen Farbe in Wasser löslich waren. Die Ausbeute betrug nahezu 4 gr.

Nach dem Trocknen im Vaccuum bei 100° hatte dasselbe von seiner Löslichkeit nichts eingebüsst.

Auch nach längerem Stehen der Lösung war keine Abscheidung bemerkbar.

0,2051 gr Substanz: 0,0087 gr H_2O.

0,191 gr Substanz: 0,0815 gr Selen; 0,0563 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

4,24 % H_2O; 42,67 % Se; 9,58 % Na.

Durch Zusatz von Essigsäure zu einer Lösung dieses Präparates entsteht eine Fällung, die mit Natronlauge wieder in Lösung geht. Salzsäure bewirkt in dieser Lösung feinflockige, ziegelrote Fällung, die von Natronlauge wieder gelöst wird. Durch abwechselnden, zweimaligen Zusatz von Salzsäure und Natronlauge entsteht und verschwindet die Fällung wieder. Trotz des Auftretens von Neutralisationswärme, bleibt die Flüssigkeit nach dem letzten Hinzufügen von Natronlauge klar. Säure und Alkali wurden zum Teil in grossem Ueberschuss zugesetzt.

Der Zusatz von Kochsalz zu einer anderen Lösung des Präparates ist sowohl in der Kälte, als in der Wärme wirkungslos; conc. Chlornatriumlösung ruft beim Erhitzen Fällung hervor. Durch Natriumphosphat bleibt die Lösung, kalt und erhitzt, unverändert. Mit Chlorcalcium entsteht ein feinflockiger Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure verstärkt wird.

Darstellung von höherprozentigem, colloïdalem Selen mit lysalbinsaurem Natrium.

In eine Lösung von 3 gr lysalbinsaurem Natrium wurden 4,9 gr seleniger Säure (entsprechend 3 gr

Selen) in Wasser gelöst eingetragen. Die Reduktion mit darauffolgender Dialyse verliefen in der schon bekannten Weise. Während der Diffusion hatte sich etwas Selen als ziegelroter, unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Auch beim Eindampfen der Flüssigkeit war eine dunkelbraune, unlösliche Abscheidung bemerkbar geworden. Nach dem Trocknen wurde das Präparat in mattglänzenden, rotbraunen Krusten und Blättchen erhalten, die im durchfallenden Licht mit dunkelroter Farbe leicht in Wasser löslich waren. Im auffallenden Licht war die Lösung braunrot; dieselbe verhielt sich hinsichtlich ihrer Haltbarkeit ganz ähnlich, wie die des 47 prozentigen Selens mit protalbinsaurem Natrium. Die Ausbeute betrug 6 gr. Nach dem Trocknen bei 100° im Vaccuum hatte dieses Präparat seine Löslichkeit zwar noch bewahrt, die Lösung war aber im Vergleich zu der des nicht getrockneten Präparates mehr schmutzig braun und begann schon nach ca. zweistündigem Stehen Selen als schwarzbraunen, unlöslichen Niederschlag abzuscheiden.

0,6027 gr Substanz: 0,0261 gr H_2O.

0,4239 gr Substanz: 0,2116 gr Selen, 0,1749 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

4,33 % H_2O; 49,91 % Se; 13,35 % Na.

Beim Lösungsversuch bleibt ein kleiner Teil ungelöst. Mit Essigsäure entsteht Fällung, die im Ueberschuss wieder löslich ist. Mit Salzsäure erfolgt Trübung und bräunliche Färbung; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung wieder klar.

Chlornatrium ruft in der Kälte keine Veränderung hervor. Beim Erhitzen bleibt die Lösung zwar klar, färbt sich aber dunkelbraun; mit conc. Chlornatriumlösung entsteht Trübung und dunklere Färbung. Natriumphosphat ruft in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen entsteht dunklere Färbung. Chlorcalcium bewirkt schon in der Kälte Trübung.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen die mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium hergestellten Selenpräparate verdünnten Säuren gegenüber. Alles Selen wird dadurch in Gestalt eines feinflockigen Niederschlags gefällt, der sich nicht im Wasser und Alkohol, wohl aber in ätzender und kohlensauren Alkalien wieder mit der ursprünglichen Farbe löst. Diese Niederschläge enthalten colloidales Selen gemischt mit organischer Substanz; von letzterer nur einen geringen Teil der vorher in Lösung befindlichen. Diese Niederschläge zeigen hohen Selengehalt und bewahren auch nach dem Trocknen ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Zur Darstellung colloidalen Selens aus dem 32 prozentigem, mit protalbinsaurem Natrium hergestellten Selenpräparat wurde 1 gr desselben in Wasser gelöst und mit wenig Essigsäure versetzt. Der hierdurch entstandene rote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterblieb eine rotbraune, poröse Masse, die sich leicht vom Filter ablösen liess. In verdünnten kohlensauren und ätzenden Alkalien war dieses Präparat mit der Farbe seiner Muttersubstanz leicht und vollständig löslich. Auch

nach dem Trocknen im Vaccuum bei 100° hatte es seine Löslichkeit beibehalten.

0,455 gr Substanz: 0,0093 gr. H_2O.
0,1823 gr Substanz: 0,0731 gr Selen.

Gefunden:

2,04 % H_2O; 40,15 % Se.

Das Präparat löst sich in verdünnten Ammoniak vollkommen klar mit schön roter Farbe. Durch Zusatz von Essigsäure entsteht Fällung, die in Natronlauge wieder löslich ist. Mit Salzsäure ebenfalls Fällung, die auf Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Derselbe Versuch mit Salzsäure und Natronlauge wird widerholt, es entsteht Fällung und wieder Lösung. Mittlerweile ist die Flüssigkeit infolge der entstandenen Neutralisationswärme sehr heiss geworden.

Mit Chlornatrium in der Kälte sowohl, wie in der Wärme keine Veränderung; conc. Kochsalzlösung ruft schon in der Kälte Trübung und Niederschlag hervor. Mit Natriumphosphat bleibt die Lösung sowohl kalt, wie erhitzt vollkommen klar. Chlorcalcium bewirkt in der Kälte kaum merkliche Trübung, beim Erwärmen Fällung.

Nach demselben Verfahren gelang es, auch aus dem 47 prozentigem, mit protalbins. Natrium hergestellten, Selenpräparat ein höherprozentiges, colloïdales Selen zu erhalten. Dasselbe war im Vergleich zu dem vorher beschriebenen von brauner Farbe, auch unterschied es sich von diesem hinsichtlich der kurzen Haltbarkeit seiner Lösung.

0,3251 gr Substanz: 0,0141 gr H_2O.
0,3012 gr Substanz: 0,2052 gr Selen.

Gefunden:

4,36 % H_2O; 68,11 % Se.

Colloïdales Selen aus den mit lysalbins. Natrium hergestellten Selenpräparaten.

Zur Darstellung wurde 1 gr des 42 prozentigen Präparates in Wasser gelöst und bei einer Temperatur von ca. 40° mit wenig Essigsäure gefällt. (Ein Ueberschuss musste vermieden werden, da sonst wieder Lösung eintrat).

Es fiel ein ziegelroter Niederschlag aus, welcher nach der bereits beschriebenen Weise gewaschen und getrocknet wurde. Das Präparat wurde erhalten in rotbraunen, leicht zerreiblichen Stückchen, die in verdünnter Sodalösung in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen leicht löslich waren.

Auch nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum war die Löslichkeit nicht vermindert worden. Beide Lösungen zeichneten sich durch grosse Haltbarkeit aus. Erst nach längerem Stehen derselben begannen sich Spuren von Selen unlöslich abzuscheiden.

0,1793 gr Substanz: 0,0021 gr H_2O.
0,1653 gr Substanz: 0,1577 gr Selen.

Gefunden:

1,17 % H_2O; 95,4 % Se.

Beim Lösungsversuch in verdünntem Ammoniak bleibt ein nicht unbeträchtlicher Teil ungelöst. Mit Essigsäure entsteht in dem Filtrat starke Trübung,

mit Natronlauge wieder Lösung. Zusatz von Salzsäure bewirkt wieder Trübung, die bis auf eine Spur mit Natronlauge wieder in Lösung geht.

Mit Chlornatrium bleibt die Lösung anfänglich klar, alsbald aber erfolgt Trübung und Fällung. Conc. Kochsalzlösung bewirkt sofort Trübung und Fällung. Natriumphosphat ist in der Kälte wirkungslos, in der Wärme entsteht dunklere Färbung. Mit Chlorcalcium trübt sich die Lösung.

Ein noch höher prozentiges, colloïdales Selen wurde aus dem 49 prozentigen ebenfalls durch Fällung mit Essigsäure erhalten. Der Niederschlag fiel auch ziegelrot aus, war aber nach dem Trocknen im Vergleich zum vorigen Präparat von dunklerer Färbung. In Bezug auf ihre Löslichkeit, auch nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum, stimmten beide Präparate überein, nur war in der Haltbarkeit der Lösungen insofern ein Unterschied zu beobachten, als diejenige dieses Präpärates schon am dritten Tage zu sedimentieren begann.

0,23 gr Substanz: 0,001 gr H_2O.

0,2009 gr Substanz: 0,195 gr Selen.

Gefunden:

0,43 % H_2O; 97,06 % Se.

In verdünntem Ammoniak in der Kälte ist dieses Präparat fast unlöslich, beim schwachen Erwärmen so gut wie vollständig löslich. Mit Essigsäure entsteht Trübung, die sich in Natronlauge nicht mehr löst. Auf Zusatz von Chlornatrium bleibt die Lösung klar, beim Erwärmen beginnt Ausscheidung gelatinöser Flocken. Conc. Kochsalzlösung bewirkt schon in

der Kälte Abscheidung gelatinöser Flocken. Natriumphosphat in der Kälte und auch beim Erwärmen wirkungslos. Durch Chlorcalcium entsteht sofort ein voluminöser Niederschlag.

Die beiden folgenden Präparate wurden mit Hülfe von Hydroxylamin als Reduktionsmittel dargestellt. Die Reduktion verlief bedeutend langsamer als mit Hydrazinhydrat, dagegen war aber das Endresultat insofern ein günstigeres, als diese Präparate die entsprechend vorher dargestellten sowohl an schönerem Aussehen, als auch an Prozentgehalt übertrafen.

Colloïdales Selen mit protalbinsaurem Natrium.

2 gr. protalbinsaures Natrium, in Wasser gelöst, wurden vermischt mit einer Lösung von 1,09 gr seleniger Säure. Die hierdurch teilweise ausgeschiedene Protalbinsäure wurde durch Zusatz von wenig Natronlauge wieder in Lösung gebracht und alsdann mit Soda neutralisiertes salzsaures Hydroxylamin zugegeben. Beim Erwärmen trat schwache Rotfärbung ein; die eigentliche Reduktion vollzog sich erst nach Eintragen von salzsaurem Hydroxylamin in Substanz in die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit. Nach kurzem Erwärmen wurde die im durchfallenden Lichte prachtvoll rotgefärbte Flüssigkeit der Dialyse unterworfen. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad und vollständigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, erhielt ich das Präparat in schön roten, glänzenden Lamellen, die dunkelrot durch-

schimmerten und leicht in Wasser löslich waren. (Ausbeute 2 gr.).

0,1263 gr Substanz: 0,0011 gr H_2O.

0,1249 gr Substanz: 0,0427 gr Selen; 0,0157 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

0,87 % H_2O; 34,18 % Se; 3,52 % Na.

In der Lösung dieser Substanz entsteht mit wenig Essigsäure Fällung, die im Ueberschuss wieder löslich ist. Salzsäure bewirkt abermals Fällung, die mit Natronlauge in Lösung geht. Dasselbe wiederholt sich durch weiteren Zusatz von Salzsäure und Natronlauge. Die Flüssigkeit hat sich unterdessen erhitzt.

Mit Kochsalz tritt in der Kälte keine Veränderung ein, beim Erwärmen wird die Lösung zwar dunkler, bleibt aber klar. Conc. Kochsalzlösung ruft in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen entsteht dunklere Färbung und dann feinflockige Fällung. Natriumphosphat bewirkt in der Kälte keine Veränderung, in der Wärme entsteht ein tieferer Farbenton, Chlorcalcium verursacht in der Wärme Fällung.

Colloïdales Selen mit lysalbinsaurem Natrium.

Die Mengenverhältnisse von lysalbinsaurem Natrium und seleniger Säure entsprachen genau dem vorhergehenden Präparat, ebenso die Darstellung. Die nach dem Dialysieren erhaltene Flüssigkeit war im auffallenden Lichte dunkelblutrot, im durchfallenden von tief dunkelroter Farbe. Nach dem Trocknen

bestand das Präparat aus hochglänzenden, dünnen Lamellen von dunkelroter Farbe, die blutrot durchschimmerten. Sie waren leicht und vollkommen in Wasser löslich, welche Eigenschaft sie auch nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum beibehalten hatten. (Ausbeute 1 gr).

0,1480 gr Substanz: 0,0052 gr H_2O.

0,1362 gr Substanz: 0,0786 gr Selen; 0,0116 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

3,51 % H_2O; 57,70 % Se; 2,71 % Na.

Die Substanz löst sich mit schön roter Farbe in Wasser. Der mit wenig Essigsäure entstehende Niederschlag ist im Ueberschuss wieder löslich. Mit Salzsäure bleibt die Lösung zunächst klar, nach kurzer Zeit erfolgt Trübung und Fällung, die sich in Natronlauge leicht löst. Auf weiterem Zusatz von Salzsäure entsteht wieder Trübung, mit Natronlauge verschwindet dieselbe wieder. Die Flüssigkeit hat sich infolge Auftretens der Neutralisationswärme erhitzt. Chlornatrium, conc. Kochsalzlösung und Natriumphosphat sind in der Kälte und Wärme vollständig wirkungslos. Mit Chlorcalcium in der Kälte keine Veränderung, beim Kochen entsteht Trübung und Fällung. Die mit Chlorcalcium erhaltenenen Niederschläge sind frei von Calcium.

II. Colloïdales Tellur.

a. Braune Modifikation.

Darstellung von colloïdalem Tellur mit protalbinsaurem Natrium.

Die zu diesem und den folgenden Präparaten nötige Tellursäure stellte ich nach der Methode Staudenmaiers [1]) dar.

3 gr protalbinsaures Natrium, in Wasser gelöst, wurden versetzt mit einer wässerigen Lösung von 1,77 gr Tellursäure (entsprechend 1 gr Tellur). Nach Zusatz von überschüssiger Sodalösung wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Hydrazinhydratlösung versetzt. Es trat sofort Braunfärbung ein, zum Zeichen, dass die Reduktion begonnen hatte. Bei weiterem Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit noch dunkler, bis sie zuletzt im auffallenden Licht tiefschwarz erschien und im durchfallenden von dunkelbrauner Farbe. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass eine herausgenommene Probe auf Zusatz von wenig Hydrazinhydrat und weiteres Erhitzen keine Farbenveränderung mehr gab, konnte die Reduktion als beendigt angesehen werden. Hierauf wurde die Flüssigkeit der Dialyse unterworfen und nach Beendigung derselben auf dem Wasserbad unter stetem Umrühren, um Häutchenbildung zu verhindern, eingedampft und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Präparat erhielt ich in schwarzbraunen Blättchen, die leicht und vollkommen in Wasser löslich waren. Auch nach dem Trocknen

---

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. X. 189 ff.

bei 100° im Vaccum hatten dieselben ihre Löslichkeit vollständig beibehalten. Die Ausbeute betrug 3 gr.

Für die Analysen wurde die nötige Substanzmenge in der gleichen Weise, wie es bereits bei den Selenpräparaten angegeben, bei 100° im Vacuum getrocknet, im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört und nach der Reduktion mit Hydrazinhydrat das Tellur direkt zur Wägung gebracht.

Bei diesen Analysen konnte ich die Beobachtung machen, dass nach der Zerstörung der Substanz und dem Verjagen der Salpetersäure auf Zusatz von Hydrazinhydrat zuerst eine weinrote, dann rote Färbung entstand, ohne dass eine Abscheidung von Tellur zu bemerken war. Erst nach längerem Erhitzen und wiederholtem Zusatz von Hydrazinhydrat begann die vollständige Reduktion, kenntlich an der Abscheidung von metallischem Tellur.

Anders verliefen die Analysen der mit Essigsäure gefällten Tellurpräparate; hierbei war diese Rotfärbung nicht zu bemerken, es trat vielmehr auf Zusatz von Hydrazinhydrat sofort Schwarzfärbung der Flüssigkeit ein und in kurzer Zeit hatte sich sämmtliches Tellur als schwarzer Niederschlag abgeschieden.

0,168 gr Substanz: 0,0003 gr H_2O.

0,1628 gr Substanz: 0,0435 gr Tellur; 0,0297 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

0,18 % H_2O; 26,72 % Te; 5,89 % Na.

Die Lösung dieses Präparates, im durchfallenden Licht braun, giebt mit wenig Essigsäure eine Fällung, die im Ueberschuss wieder löslich ist. Mit Salzsäure

entsteht ein feinflockiger Niederschlag, der in Natronlauge klar löslich ist. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure erscheint Trübung, die mit Natronlauge wieder verschwindet.

Mit Chlornatrium bleibt die Lösung in der Kälte und beim Erhitzen unverändert. Conc. Kochsalzlösung ist in der Kälte wirkungslos, beim Kochen entsteht Trübung. Mit Natriumphosphat erfolgt keine Einwirkung. Auf Zusatz von Chlorcalcium bleibt die Lösung in der Kälte klar, beim Erwärmen trübt sie sich.

Darstellung von höherprozentigem, colloïdalem Tellur mit protalbinsaurem Natrium.

Zu einer Lösung von 2 gr protalbinsaurem Natrium wurden 3,54 gr Tellursäure (entsprechend 2 gr. Tellur) in Lösung zugegeben und die Mischung nach Zusatz von überschüssiger Soda und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reduktion gestaltete sich dann ebenso wie beim vorigen Präparat. Während der Dialyse hatte sich etwas Tellur in unlöslicher Form abgeschieden, auch waren im Aussenwasser geringe Mengen von Tellur nachweisbar, welches jedenfalls als Natriumtellurit durch die Membran gegangen war.

Bevor nun die gesammte Flüssigkeit eingedampft wurde, versuchte ich dasselbe zunächst mit einer kleinen Probe, wobei sich herausstellte, dass fast alles Tellur in unlöslicher Form abgeschieden wurde, jedenfalls infolge der Einwirkung der Verbrennungsgase. Die Gesammtflüssigkeit wurde deshalb auf dem Wasser-

bad im Vacuum bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig zur Trockne gebracht. Ich erhielt so das Präparat in Form von fast schwarzen glänzenden Krusten und Blättchen, die in Wasser vollständig mit tiefbrauner Farbe löslich waren. Im auffallenden Licht betrachtet, war die Lösung schwarz.

An Ausbeute wurden nahezu 3 gr gewonnen.

0,1255 gr Substanz: 0,0029 gr H_2O.

0,1154 gr Substanz: 0,0526 gr Tellur; 0,0228 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

2,31 % H_2O; 45,59 % Te; 6,39 % Na.

In jeder Lösung entsteht mit wenig Essigsäure Fällung, die im Ueberschuss der Säure wieder löslich ist. Salzsäure bewirkt ebenfalls Fällung, die mit Natronlauge wieder in Lösung geht. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure abermals Fällung, in Natronlauge nochmals löslich. Chlornatrium ruft weder in der Kälte noch in der Wärme eine Veränderung hervor. Mit conc. Kochsalzlösung bleibt die Flüssigkeit klar, beim Erwärmen entsteht Trübung. Natriumphosphat ist vollständig wirkungslos. Chlorcalcium erzeugt nur beim Kochen Trübung.

Colloïdales Tellur mit lysalbinsaurem Natrium.

Die hierzu nötige Lösung enthielt 3 gr lysalbinsaures Natrium und 1,77 gr Tellursäure. Die weitere Darstellung war ganz analog den vorhergehenden Prä-

paraten; das Eindampfen und Trocknen musste wieder im Vacuum vorgenommen werden. Ueberhaupt konnte beobachtet werden, dass die mit lysalbinsaurem Natrium dargestellten Tellurpräparate den mit protalbinsaurem Natrium hergestellten gegenüber, sowohl bei der Darstellung, als auch was spätere Haltbarkeit anbetraf, viel empfindlicher waren. Das erhaltene Präparat bestand aus dunkelbraunen, glänzenden Blättchen, die in Wasser mit dunkelbrauner Farbe vollkommen löslich waren. Nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum hatte es diese Eigenschaft beibehalten. (Ausbeute 3 gr).

0,1853 gr Substanz: 0,0138 gr H_2O.

0,1659 gr Substanz: 0,0518 gr Tellur, 0,0347 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

7,44 % H_2O; 31,22 % Te; 6,61 % Na.

Die in der Lösung durch Essigsäure hervorgerufene Fällung löst sich im Ueberschuss wieder. Mit Salzsäure bleibt die Lösung ebenfalls klar. Natronlauge bewirkt zuerst Trübung, die nach kurzer Zeit verschwindet. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure entsteht wieder schwache Trübung. Mit Chlornatrium entsteht weder kalt, noch kochend eine Veränderung. Ebensowenig mit conc. Kochsalzlösung. Natriumphosphat und Chlorcalcium sind ebenfalls vollständig wirkungslos.

Darstellung von höherprozentigem, colloïdalem Tellur mit lysalbinsaurem Natrium.

Die im Verhältnis von 2 gr lysalbinsaurem Natrium zu 2 gr Tellur hergestellte Lösung war nach

der Reduktion tiefschwarz: im durchfallenden Licht dunkelbraun mit einem am Rande der Flüssigkeit wahrnehmbaren violetten Schimmer. Auch bei der Dialyse dieses Präparates konnte Tellur im Aussenwasser nachgewiesen werden, ebenso war eine Abscheidung von unlöslichem Tellur auf der Membran bemerkbar. Nach dem Eindampfen und Trocknen im Vacuum erhielt ich die Substanz in violettschwarzen, mattglänzenden Stückchen. (Ausbeute 3 gr.) Sie war leicht und vollkommen in Wasser löslich, ebenso nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum. Die Lösung war dunkelbraun, im auffallenden Licht tiefschwarz und sehr lange haltbar.

0,2211 gr Substanz: 0,0228 gr H_2O.

0,1967 gr Substanz: 0,1029 gr Tellur; 0,0883 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

10,31% H_2O; 52,31% Te; 13,77% Na.

Mit Essigsäure entsteht in der Lösung dieses Präparates Fällung, die im Ueberschuss nicht mehr löslich ist, dagegen leicht in Natronlauge. Ebenso löst Natronlauge die durch Salzsäure entstandene Fällung. Kochsalzlösung ruft weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Veränderung hervor. Ebenso verhält sich Natriumphosphat. Mit conc. Kochsalzlösung entsteht beim Erhitzen Fällung. Mit Chlorcalcium tritt dieselbe schon in der Kälte ein.

Colloïdales Tellur aus 45 prozentigem, colloïdalem Tellur mit protalbins. Natrium.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie die mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium hergestellten Selenpräparate verdünnten Säuren gegenüber, zeigen auch die entsprechenden Tellurpräparate. Mit festem, colloïdalem Tellur wurden aus weiter unten angeführten Gründen nur die beiden folgenden Versuche gemacht.

1 gr des Tellur-Präparates wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Es entstand ein feinflockiger, brauner Niederschlag, der ebenso gewaschen und getrocknet wurde, wie ich es bereits beim colloïdalen Selen angegeben habe. Die Substanz wurde erhalten als dunkelbraunes, grobes Pulver, das in verdünntem Ammoniak, Sodalösung etc. leicht löslich war, welche Eigenschaft es nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° nicht eingebüsst hatte. Die Lösung war im durchfallenden Licht dunkelbraun, dagegen schwarz im auffallenden.

0,1165 gr Substanz: 0,0013 gr H_2O.
0,1137 gr Substanz: 0,0827 gr Tellur.

Gefunden:

1,11 % H_2O; 72,73 % Te.

Die Substanz gibt mit verdünntem Ammoniak eine klare, braune Lösung. Zusatz von Essigsäure bewirkt Fällung, die in Natronlauge löslich ist. Mit Salzsäure entsteht ebenfalls Fällung, die sich in Natronlauge wieder löst. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure entsteht abermals Fällung, mit Natronlauge abermals Lösung.

Mit Chlornatrium bleibt die Lösung beim Erhitzen klar, dagegen erzeugt conc. Kochsalzlösung im Ueberschuss schon in der Kälte Fällung. Natriumphosphat und Chlorcalcium wirken weder in der Kälte, noch in der Wärme ein.

Colloïdales Tellur aus 52 prozentigem, colloïdalem Tellur mit lysalbins. Natrium.

1 gr dieses Präparates in Wasser gelöst, wurde mit wenig Essigsäure gefällt. Der entstandene, feinflockige Niederschlag war violettbraun und bestand nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen aus violettschwarzen, glanzlosen Stückchen, die in verdünntem Ammoniak, auch nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum, mit dunkelbrauner Farbe leicht löslich waren.

0,0718 gr Substanz: 0,0024 gr H_2O.

0,0698 gr Substanz: 0,0582 gr Tellur.

Gefunden:

3,34 % H_2O; 83,38 % Te.

Die ammoniakalische Lösung des Präparates ist klar und tief braun gefärbt. Mit Essigsäure entsteht Fällung, die im Ueberschuss unlöslich ist, mit Natronlauge aber wieder in Lösung geht. Salzsäure bewirkt wieder Fällung, die abermals in Natronlauge löslich ist.

Mit Kochsalz bleibt die Lösung in der Kälte klar, beim Erhitzen trübt sie sich. Conc. Kochsalzlösung fällt schon in der Kälte. Natriumphosphat ist wirkungslos, dagegen entsteht mit Chlorcalcium in der Kälte sofortige Fällung.

b. Blaue Modifikation.

Darstellung von colloïdalem Tellur mit protalbins. Natrium.

Angewandt wurden 1 gr protalbinsaures Natrium und 0,59 Tellursäure. Die Lösung wurde mit Soda im Ueberschuss versetzt und nach dem Erwärmen salzsaures Hydroxylamin in Substanz eingetragen. Die Reduktion, die auf freier Flamme vorgenommen wurde, ging sehr langsam von statten, und musste von Zeit zu Zeit durch weiteres Eintragen von Hydroxylamin unterstüzt werden. Zuerst entstand nur eine hellbraune Färbung, die allmählig dunkler wurde, und zuletzt tief braun war. Dann ging dieselbe in violettbraun, in violett und schliesslich in blau über. Während der Dialyse ging diese Farbe in violett-blau zurück, jedenfalls infolge Abscheidung von unlöslichem Tellur. Auch im Aussenwasser des Dialysators konnte dasselbe nachgewiesen werden. Die Lösung wurde wieder auf dem Wasserbad im Vacuum eingedampft und zuletzt in einem solchen über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt die Substanz in schwarzen Krusten und Blättchen, die violett durchschimmerten. (Ausbeute 1 gr).

Das Präparat war leicht in Wasser löslich, auch noch nach dem Trocknen im Vacuum bei 100°.

0,101 gr Substanz: 0,007 gr H_2O.

0,0915 gr Substanz: 0,0252 gr Tellur; 0,0223 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

6,93 % H_2O; 27,55 % Te; 7,86 % Na.

Die violettblaue Lösung des Präparates gibt mit wenig Essigsäure Fällung, die im Ueberschuss wieder in Lösung geht. Mit Salzsäure und Natronlauge kann die Flüssigkeit abwechselnd gefällt und die Fällung wieder in Lösung gebracht werden.

Chlornatrium, conc. Kochsalzlösung und Natriumphosphat bleiben vollständig ohne Wirkung. Mit Chlorcalcium entsteht nur in der Hitze Fällung.

Darstellung von colloïdalem Tellur mit lysalbins. Natrium.

Lysalbinsaures Natrium und Tellursäure wurden im Verhältnis von 2 gr zu 1,18 gr in Lösung vermischt, sodass die Gesammtlösung einem Gehalt von 25 % entsprach. Die Reduktion verlief in derselben Weise und mit dem gleichen Farbenwechsel, wie beim vorhergehenden Präparat. Letzteres stimmte auch mit der getrockneten Substanz vollkommen in der Farbe überein. Ebenso waren Ausbeute und Löslichkeitsverhältnisse dieselben.

0,1333 gr Substanz: 0,0112 gr H_2O.

0,12 gr Substanz: 0,0416 gr Tellur, 0,0107 gr Na_2SO_4.

Gefunden:

8,40 % H_2O; 34,66 % Te; 2,83 % Na.

Die Substanz ist in Wasser nicht mehr ganz löslich, selbst nicht auf Zusatz von Ammoniak. Die nur mehr braune Lösung, mit einem geringen violetten Schimmer, gibt mit Essigsäure Fällung, die im Ueberschuss nicht mehr löslich ist. Mit Salzsäure anfangs klar, allmählig Trübung, die mit Natronlauge verschwindet.

Durch direkten Zusatz von Salzsäure in die ursprüngliche Lösung entsteht Fällung, die in Natronlauge löslich ist. Dieselben Erscheinungen lassen sich mit Salzsäure und Natronlauge nochmals wiederholen, nur mit dem Unterschiede, dass mit Salzsäure jetzt nur eine Trübung entsteht. Mit Kochsalzlösung in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen entsteht voluminöse Fällung. Chlorcalcium fällt schon in der Kälte.

Colloïdales Tellur aus 25 prozentigem, colloïdalem Tellur mit protalbins. Natrium.

Dieses und die folgenden Präparate wurden nicht wie die weiter oben besprochenen, analogen Selenpräparate aus der betreffenden Lösung des festen Hydrosols, sondern direkt aus der eben dialysierten Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt. Auch wurde die Lösung nur einer 24stündigen Dialyse unterworfen, um einen etwaigen Verlust durch Abscheidung von Tellur, wie er bei dem längeren Dialysieren der anderen Tellurpräparate beobachtet werden konnte, zu vermeiden.

Die Reduktion wurde mit Hydroxylamin genau in derselben Weise ausgeführt, wie sie bereits beim 27prozentigen Tellurpräparat beschrieben wurde.

Bei der Darstellung der drei letzten Präparate wurde von einer Dialyse abgesehen, und die Flüssigkeit direkt nach der Reduktion mit Essigsäure gefällt. Auch wurde vor der Reduktion die Lösung mit Natronlauge, anstatt mit Soda alkalisch gemacht, weil beobachtet werden konnte, dass bei Gegenwart der ersteren einerseits die Reduktion schneller vor

sich ging, andererseits auch eine intensivere Blaufärbung erreicht wurde. Das letzte Präparat wurde mit Hülfe von Natriumbicarbonat anstatt mit Soda dargestellt, was zur Folge hatte, dass es, obgleich nur aus 40-prozentiger Lösung gefällt, das aus 50-prozentiger dargestellte Präparat an Prozentgehalt noch übertraf.

Eine 25-prozentige Lösung von colloïdalem Tellur mit protalbinsaurem Natrium (2 gr protalbinsaur. Na zu 1,18 gr Tellursäure), die nach der Reduktion rein blau war, nach der Dialyse aber wieder einen, wenn auch geringen, violetten Farbenton angenommen hatte, wurde mit Essigsäure gefällt. Es entstand ein voluminöser, rein blauer Niederschlag, der getrocknet indigoähnliche Stückchen darstellte und in verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe vollständig löslich war. Im auffallenden Licht war die Lösung schwarz (Ausbeute 1 gr). Nach dem Trocknen im Vacuum war das Präparat noch ebenso gut löslich.

0,1193 gr Substanz: 0,0103 gr H_2O.
0,1065 gr Substanz: 0,0656 gr Tellur.

Gefunden:

8,61 % H_2O: 61,59 % Se.

Die Substanz ist in Ammoniak mit prächtig blauer Farbe löslich. Mit Essigsäure entsteht Fällung, die im Ueberschuss unlöslich ist, durch Zusatz von Natronlauge aber wieder verschwindet. Mit Salzsäure abermals Fällung, mit Natronlauge wieder Lösung. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure entsteht blaue Trübung und Fällung, die sich in Natronlauge ebenfalls löst. Chlornatrium ruft in der Kälte keine Veränderung hervor, beim Erwärmen tritt Trübung ein. Conc.

Kochsalzlösung erzeugt schon in der Kälte Fällung. Natriumphosphat bleibt vollständig wirkungslos. Mit Chlorcalcium entsteht in der Kälte voluminöse Fällung.

Colloïdales Tellur aus 50-prozentigem, colloïdalem Tellur mit protalbins. Natrium.

Dieses genau nach demselben Verfahren dargestellte Präparat, war getrocknet von etwas dunklerer Farbe und löste sich in Ammoniak leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Dasselbe war auch der Fall nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum. (Ausbeute: 2,5 gr).

0,1867 gr Substanz: 0,0123 gr H_2O.

0,173 gr Substanz: 0,1396 gr Tellur.

Gefunden:

6,58 % H_2O; 80,69 % Te.

Das Präparat ist in verdünntem Ammoniak langsam mit schön blauer Farbe löslich. Mit Essigsäure entsteht Fällung, die im Ueberschuss nicht löslich ist, dagegen leicht in Natronlauge. Auch auf Zusatz von Salzsäure entsteht Fällung, die ebenfalls in Natronlauge löslich ist. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure entsteht keine Fällung mehr, wohl aber eine blauviolette, helle Lösung. Mit Natronlauge keine Veränderung.

Chlornatrium der Lösung in der Kälte zugesetzt, keine Veränderung; beim Erhitzen tritt Fällung ein. Conc. Kochsalzlösung bewirkt schon in der Kälte Fällung, ebenso Chlorcalcium. Natriumphosphat dagegen ist völlig wirkungslos.

Colloïdales Tellur aus 25-prozentigem, colloïdalem Tellur mit lysalbins. Natrium.

Die nach der Reduktion erhaltene, fast blaue Flüssigkeit wurde sofort mit Essigsäure gefällt. Der entstandene blaue Niederschlag trocknete im Vacuum über Schwefelsäure zu einer dunkelblauen Masse ein, die mit blauvioletter Farbe in verdünntem Ammoniak vollkommen löslich war. (Ausbeute: 1,4 gr).

0,1379 gr Substanz: 0,0026 gr. H_2O.

0,1339 gr Substanz: 0,092 gr Tellur.

Gefunden:

1,88 % H_2O; 68,77 % Te.

In verdünntem Ammoniak löst sich die Substanz in der Kälte langsam, rascher in der Wärme zu einer blauvioletten Flüssigkeit, in der auf Zusatz von Essigsäure Fällung entsteht, die im Ueberschuss unlöslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht wieder Fällung, die abermals mit Natronlauge in Lösung geht. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure erfolgt nur mehr schwache Trübung und hellere Färbung. Mit Natronlauge verschwindet die Trübung wieder. Kochsalz in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen entsteht Fällung. Conc. Kochsalzlösung fällt schon in der Kälte. Mit Natriumphosphat bleibt die Flüssigkeit auch beim Erwärmen klar. Chlorcalcium erzeugt in der Kälte voluminöse Fällung.

Colloïdales Tellur aus 50-prozentigem, colloïdalem Tellur mit lysalbins. Natrium.

Dieses nach dem vorigen Verfahren dargestellte und als blauschwarzes, grobes Pulver erhaltene

Präparat war in verdünntem Ammoniak mit blauvioletter Farbe leicht und vollständig löslich. (Ausbeute 1 gr).

0,1299 gr Substanz: 0,0025 gr H_2O.
0,1256 gr Substanz: 0,1052 gr Tellur.

Gefunden:

1,92% H_2O; 83,75% Te;

Beim Lösungsversuch in verdünntem Ammoniak bleibt auch nach gelindem Erwärmen ein geringer Rückstand. Die Lösung ist im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden schmutzig violett. Mit Essigsäure entsteht eine flockige Fällung, die auf Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Salzsäure ruft ebenfalls Fällung hervor, die mit Natronlauge in Lösung geht. Auf abermaligen Zusatz von Salzsäure entsteht nochmals Fällung, die aber von Natronlauge nicht mehr vollständig gelöst wird.

Chlornatrium bleibt in der Kälte anfänglich ohne Wirkung, nach einiger Zeit aber beginnt Fällung. Conc. Kochsalzlösung fällt noch rascher. Mit Natriumphosphat entsteht keine Veränderung. Chlorcalcium fällt sofort.

Colloïdales Tellur aus 40-prozentigem, colloïdalem Tellur mit lysalbins. Natrium.

Die zur Darstellung dieses Präparates erforderliche Mischung enthielt 3 gr lysalbinsaures Natrium und 3,54 gr Tellursäure (entsprechend 2 gr Te). Die Substanz wurde in dunkelblauen Stücken erhalten,

die in verdünntem Ammoniak mit blauvioletter Farbe leicht löslich waren. (Ausbeute 2 gr). Dieses und die beiden vorhergehenden Präparate waren nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum noch vollständig löslich.

0,1475 gr Substanz: 0,0037 gr H_2O.
0,1433 gr Substanz: 0,1229 gr Tellur.

Gefunden:

2,50 % H_2O; 85,76 % Te.

Die Lösung in verdünntem Ammoniak ist blauviolett. Mit Essigsäure entsteht starke Fällung, die sich in Natronlauge wieder löst. Mit Salzsäure ebenfalls Fällung, auf Zusatz von Natronlauge entsteht wieder Lösung. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure abermals Fällung, die ebenfalls in Natronlauge löslich ist.

Chlornatrium fällt in der Kälte nach kurzer Zeit, conc. Kochsalzlösung sofort. Mit Natriumphosphat bleibt die Lösung in der Kälte klar, beim Kochen entsteht partielle Fällung. Chlorcalcium fällt sofort.

Vorstehende Arbeit wurde im pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Paal für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Der Verfasser dieser Arbeit wurde geboren zu Lindheim (Hessen) als der Sohn des Gutsbesitzers Heinrich Koch und dessen Gattin Elise, geb. Weigel. Nach Beendigung der Gymnasialstudien wandte er sich dem Apothekerberufe zu und studierte an den Universitäten München und Erlangen. Im Sommersemester 1900 legte er das pharmazeutische Staatsexamen ab und widmete sich dann dem Studium der Chemie.